

学校编码: 10384

学号: 19820110154054

分类号__密级__

UDC__

厦门大学

博 士 学 位 论 文

纳秒脉冲激光与薄膜相互作用瞬态过程分析及表面功能结构制备

In-situ visualization of nanosecond laser-materials processes
and the functional structures preparation of thin film

亓东锋

指导教师姓名: 陈松岩 教授

专 业 名 称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2016 年 月

论文答辩时间: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

新型材料和新结构的开发和利用一直是微电子和光电子领域的研究热点，而与传统材料加工技术相比，纳秒脉冲激光技术在材料功能性结构制备领域具有得天独厚的优势：首先是非接触加工，材料兼容性强；其次是适合微小尺寸加工，通过控制激光光斑形状和尺寸可以制备尺寸可控的表面功能性结构；更为重要的是纳秒脉冲激光可以实现激光能量在超短时间内与材料发生相互作用，因此纳秒脉冲激光加工技术在材料表面微结构制备领域占有举足轻重的地位。本文主要围绕纳秒脉冲激光在诱导 Si 基半导体薄膜材料表面周期性纳米结构及功能性金属薄膜电极材料制备领域展开研究；并通过自己设计和搭建的时间分辨图像平台(Time-resolved image)与原位泵浦-探测平台(In situ pump-probing)记录纳秒脉冲激光与金属薄膜相互作用过程中材料表面形貌特征的瞬态变化。本文经过系统的研究，取得了以下几个方面的成果：

1、在实验上系统的揭示了圆形高斯激光与传统金属薄膜(Ag、Cu)材料相互作用过程中引起材料表面形貌特征的变化机理，并基于时间分辨图像技术与原位泵浦-探测平台，通过记录激光辐射材料过程中引起材料表面形貌特征和材料透射率的瞬态变化过程，清楚地解释了纳秒脉冲激光与传统金属薄膜材料相互作用过程中材料的形貌学和热力学性质的演化机理。此发现填补了在纳秒激光与金属材料相互作用过程中，材料表面形貌在材料烧蚀阈值附近演化过程的空白。

2、提出了一种借助于纳秒脉冲激光对材料表面“冷加工”的方法，避免了高斯光斑在材料烧蚀过程中带来的热扩散的影响。该方法采用光学衍射技术，将高斯圆形光斑转换为方形平面光斑后，可以在银薄膜表面得到孔边沿整齐、内壁光滑的孔洞结构；并通过激光烧蚀技术在 Ag/PEN(Polyethylene naphthalate)柔性电极上制备高密度的方形透明孔洞阵列，获得透射率为 85.1 %，电阻率为 $23.2 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 的金属 Ag/PEN 柔性电极材料。将此金属 Ag/PEN 柔性电极材料作为 Organic light-emitting diodes (OLED)的器件的阳极材料，成功替换掉了传统的氧化铟锡(ITO)材料，并成功实现了 OLED 器件的电致发光现象。

3、通过多脉冲纳秒激光技术实现了对 Si 基半导体材料表面功能性结构的形貌

调控,揭示了多脉冲纳秒激光入射能量密度对 Si 基 SiGe、Ge 材料表面纳米结构(岛状、周期性条纹、圆环和 SiGe/Si 异质结纳米柱)形成的影响。基于光干涉场理论模型,成功解释了 SiGe 材料表面条纹结构和圆环结构的形成机理,并在实验中验证了散射点对激光诱导周期型结构的影响。同时,利用激光辐射 Si 基 Ge 材料,制备出尺寸可控、高宽比大(0.96)的单晶 SiGe 岛状结构,首次借助于激光诱导自组织形成的 SiGe 岛作为掩膜版,通过高能 Ar 离子束刻蚀技术,制备出无金属掺杂、取向高度一致和密度为 $10^9/\text{cm}^2$ 的 Si 基 SiGe/Si 异质结纳米柱。此方法可以充分发挥 Si 异质结纳米柱和自组织 SiGe 量子点的优势,对于新型 Si 基光电子器件的研究具有重要意义。

关键词: 纳秒脉冲激光; 时间分辨技术; 原位泵浦-探测技术; 金属柔性透明电极; 表面周期性结构; Si 基半导体材料

Abstract

Nanosecond pulsed laser are widely used in the area of microelectronics and optoelectronics. For the preparation of functional surface structure, laser direct writing technology has lots of advantages, for example materials compatibility, non-contact processing and low cost performance. By adjusting the laser pulse energy density, a variety of thermodynamic processes will happen on the surface of materials, such as, ablation, melting and oxidation. In this condition, the pulse laser processing technology play a great role in the field of microstructure preparation. So in this thesis, Functional structures on metal thin film and surface periodic nanostructures on Si-based semiconductors, which are induced by pulsed laser, have been investigated, and through time-resolved imaging and In situ pump probing technology we can record the transient changing surface morphology after nanosecond pulsed laser irradiate on film. After systematic investigation, we obtain the following results.

Firstly, time-resolved images and in situ pump probing technologies revealed the evolution of different morphologies during the ablation and dewetting processes. We have carried out in-situ visualization of nanosecond laser-induced dewetting and ablation processes in thin silver and copper films. The time-resolved imaging and the in situ pump probing setup helped elucidate the transient breakup of the dewetted melt pool, the surface tension induced mass transport, and the effect of the ablative material removal and their dependence on the imparted laser fluence.

Secondly, we investigate the effect of space modification of laser energy on the surface morphology. Gaussian circular spot can be transferred into top flat beam by using an diffractive optical device. And the experimental results show that the top flat beam can completely avoid the thermal diffusion after laser irradiated on the film surface. We can get clean holes after laser ablation processing. And through this method, we can get Ag/PEN(Polyethylene naphthalate)flexible electrode with high transmittance (85.1%) and low resistance($23.2 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$).

Thirdly, We describe the fabrication of nanostructures on SiGe、Ge film by KrF excimer laser with nanosecond pulse width, and find a more direct and clear relationship between the laser irradiation conditions and the nanoscale structures. Perfect annular and

periodic nanostructures around scattering points on the SiGe film are firstly obtained after the irradiation of pulse laser beam. The different shapes of annular structures are related to different energy distributions due to the optical interference between the scattered light and the incident beam. As laser energy increases, a droplet-like morphology completely replacing the surface annular structures. And the disorder morphology is mainly caused by the thermal effect of the incident beam. Besides, single crystal SiGe islands with an average aspect ratio of 0.96 are prepared by pulse laser irradiation of amorphous Ge film on Si substrate. It is interesting to note that those SiGe islands can serve as masks, high density ($10^9/\text{cm}^2$) and uniform orientated SiGe/Si nanowires can be fabricated by Ar IBE.

Keywords : Nanosecond pulse laser; Time-resolved image technology; In situ pump-probing; Flexible transparence conductive electrodes; Surface periodic structures; Si-based semi-conductive materials

目录

| | |
|--|-----------|
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1.1 超短脉冲激光与物质相互作用的热学性质简介 | 2 |
| 1.2 纳秒激光与物质相互作用瞬态过程研究进展 | 3 |
| 1.3 纳秒激光诱导材料表面功能性结构研究进展 | 7 |
| 1.3.1 纳秒激光技术制备金属柔性透明电极材料 | 7 |
| 1.3.2 纳秒激光技术制备 Si 基半导体材料功能型结构 | 9 |
| 1.4 研究内容与工作安排 | 11 |
| 参考文献 | 14 |
| 第二章 纳秒脉冲激光与金属薄膜材料相互作用的瞬态研究 | 19 |
| 2.1 纳秒激光与银金属薄膜相互作用的瞬态过程研究 | 20 |
| 2.1.1 时间分辨图像系统(Time-resolved image)的设计与搭建 | 20 |
| 2.1.2 激光诱导银薄膜烧蚀、熔化过程的动态学研究 | 23 |
| 2.2 纳秒激光与铜金属薄膜相互作用的瞬态过程研究 | 30 |
| 2.2.1 原位泵浦-探测技术(In situ pump-probing) 的设计与搭建 | 30 |
| 2.2.2 激光诱导铜薄膜烧蚀、熔化和氧化过程的动态学研究 | 31 |
| 2.3 本章小结 | 38 |
| 参考文献 | 40 |
| 第三章 纳秒激光烧蚀技术制备银柔性透明电极材料 | 43 |
| 3.1 高斯光斑烧蚀 Ag/PEN 表面形貌分析 | 44 |
| 3.2 方形平面激光烧蚀技术制备银金属柔性电极结构 | 48 |
| 3.2.1 衍射光学元件简介(Diffractive optical elements) | 48 |
| 3.2.2 基于方形平面激光烧蚀技术制备银金属柔性电极结构设备简介 | 49 |
| 3.2.3 方形平面光斑烧蚀 Ag/PEN 表面形貌对比分析 | 50 |
| 3.2.4 基于 Ag/PEN 周期性孔洞阵列制备柔性透明电极材料 | 53 |
| 3.5 本章小结 | 58 |

| | |
|---|------------|
| 参考文献..... | 60 |
| 第四章 纳秒激光制备 Si 基半导体材料二维、三维纳米结构 | 63 |
| 4.1 高质量 Si 基 SiGe、Ge 材料制备及实验条件简介 | 64 |
| 4.1.1 材料表征技术..... | 64 |
| 4.1.2 纳秒激光制备 Si 基半导体材料表面功能性结构设备介绍 | 65 |
| 4.1.3 高质量 Si 基 SiGe 材料制备 | 65 |
| 4.1.4 高质量 Si 基 SiGe 材料热稳定性的研究 | 67 |
| 4.2 激光辐射能量对 Si 基 SiGe 材料表面纳米结构形貌的影响 | 70 |
| 4.2.1 激光辐射能量对 SiGe 材料表面形貌的影响..... | 70 |
| 4.2.2 纳秒脉冲激光诱导 SiGe 材料表面圆环结构..... | 74 |
| 4.3 激光辐射 Si 基 Ge 材料诱导单晶结构的 SiGe 量子点结构..... | 79 |
| 4.4 基于 SiGe 岛状结构做掩膜版制备 SiGe/Si 异质结纳米柱 | 83 |
| 4.5 本章小结..... | 85 |
| 参考文献..... | 87 |
| 第五章 总结与展望..... | 93 |
| 5.1 论文总结..... | 93 |
| 5.2 研究展望..... | 95 |
| 附录一 | 97 |
| 附录二 博士期间科研成果..... | 103 |

Contents

| | |
|---|-----------|
| Chapter1 Introduction..... | 1 |
| 1.1 Thermal performance of ultrashort pulse laser-matter processing..... | 2 |
| 1.2 Transient interaction of nanosecond laser-matt processing..... | 3 |
| 1.3 Progress on the nanosecond laser fabrication | 7 |
| 1.3.1 Nanosecond laser frabricate FTCEs..... | 7 |
| 1.3.2 Nanosecond induced surface stuctures on Si-based matrrials | 9 |
| 1.4 Outline of the Dissertation | 11 |
| References | 14 |
| Chapter2 Transient study on nanosecond laser-matt interaction | 19 |
| 2.1 Transient study on nanosecond laser-Ag film interaction..... | 20 |
| 2.1.1 Time-resolved image setup | 20 |
| 2.1.2 Laser-induced Ag flim dewetting and ablation processing..... | 23 |
| 2.2 Transient study on nanosecond laser-Ag film interaction..... | 30 |
| 2.2.1 In situ pump-probing setup | 30 |
| 2.2.2 Laser-induced Cu flim oxidation, dewetting and ablation processing..... | 31 |
| 2.3 Conclusions..... | 38 |
| References | 40 |
| Chapter3 Fabrication of Ag/PEN flexibale electrode..... | 43 |
| 3.1 Surface analysis of gaussion laser-matt processing..... | 44 |
| 3.2 Top-flat beam fabrication on FTCEs | 48 |
| 3.2.1 Diffractive optical elements | 48 |
| 3.2.2 Introducion of Top flat beam on flexible electrode fabrication | 49 |
| 3.2.3 Surface analysis of top flat laser beam-matt processing | 50 |
| 3.2.4 Fabrication of FTCEs..... | 53 |
| 3.5 Conclusions..... | 58 |
| References | 60 |
| Chapter4 Nanosecond laser-induced Si-based surface structures | 63 |
| 4.1 Fabrication of high quality SiGe film..... | 64 |

| | |
|--|------------|
| 4.1.1 Characterization | 64 |
| 4.1.2 KrF nanosecond pulsed setup | 65 |
| 4.1.3 Growth of high quality SiGe film | 65 |
| 4.1.4 Investigation of SiGe thermal stability | 67 |
| 4.2 Laser intensity effects on surface structures | 70 |
| 4.2.1 Laser intensity effects on surface structures | 70 |
| 4.2.2 Laser-induced surface annular structures | 74 |
| 4.3 Laser-induced single crystal SiGe island structures | 79 |
| 4.4 Fabrication of SiGe/Si hetro-structures | 83 |
| 4.5 Conclusions | 85 |
| References | 87 |
| Chapter 5 Conclusions and Prospects | 93 |
| 5.1 Conclusions | 93 |
| 5.2 Prospects | 95 |
| Appendix I | 97 |
| Appendix II —Awards and Publications | 103 |

第一章 绪论

激光器的出现是从爱因斯坦提出“受激辐射”的概念开始的。1960 年，红宝石激光器的发明使人们开始从事做激光与物质相互作用的研究。经过半个多世纪的发展，激光技术已经成为一项推动人类社会发展的关键技术。而超短纳秒、皮秒和飞秒脉冲激光的诞生为这门技术注入了新鲜的血液，大大拓展了应用范围。

与传统的连续激光相比，超短脉冲激光除了具有传统连续激光器的单色性、方向性、相干性特点之外，还可以将激光能量限制在纳秒、飞秒脉冲时间内激射，从而材料表面在短时间内获得强能量。因此超短脉冲激光在薄膜材料表面微加工、材料表面改性等方面有着广泛地应用前景。超短脉冲激光与物质相互作用的过程中会有两个时间参量^[1-2]：第一，材料中电子的弛豫时间：脉冲激光辐照到材料表面后，材料中的自由电子通过电子与光子相互作用后获得能量，电子的弛豫时间为 10^{-14} s；第二，晶格热化时间：电子气体体系内的能量通过电子-声子相互作用向周围晶格传递，引起晶格的振动，晶格热化时间为 10^{-13} s。而飞秒脉冲激光的脉冲宽度小于电子弛豫时间，因此在激光辐射过程中电子在飞秒时间内与光子发生作用，可以引起材料中的电子产生多光子电离和雪崩电离等效应，并且导致材料中的电子和声子来不及发生相互作用，因此导致光斑中心高能区域内的物质迅速被加热，并以等离子体状态带走材料表面的热量。飞秒激光可以有效地避免连续激光加工过程中引起的热影响区域的问题，因此材料表面形貌干净，可以实现对材料的“冷加工”。而对于皮秒和纳秒脉冲激光而言，由于脉冲宽度大于材料中电子的弛豫时间，因此激光辐射材料后，电子气体体系内的能量有足够的时间通过电子-声子相互作用向周围晶格传递，造成光斑周围材料晶格的振动，并引起周围晶格温度升高，进而会引起料表面多种形貌特征的出现。由于纳秒脉冲激光的脉冲宽度比皮秒激光的脉冲宽度更大，因此更容易在材料表面产生复杂的表面形貌。随着纳秒脉冲激光能量密度的不同，会在薄膜材料表面出现气化、烧蚀、熔化以及氧化等多种热力学过程。

因此，近年来各研究小组在纳秒脉冲激光诱导半导体材料表面周期性条纹结构及制备功能性金属薄膜电极材料等方面已经展开了广泛的研究，但是对于纳秒脉冲

激光与物质相互作用过程中引起材料形貌特征的变化及各种表面形貌特征演化的机制至今仍未完全解释清楚，故本论文主要围绕纳秒脉冲激光与物质相互作用的瞬态过程展开研究，准确记录了激光与物质作用过程中材料表面形貌特征的演化过程；并通过纳秒脉冲激光制备出金属薄膜透明电极材料以及在 Si 基半导体表面诱导出表面周期性纳米结构。

1.1 超短脉冲激光与物质相互作用的热学性质简介

目前新型材料和结构的开发和利用是微电子、光电子领域中的研究热点之一。而超短脉冲激光技术在诱导材料表面功能性结构领域的应用又是当代科学研究领域的热点问题。与传统材料加工技术相比，超短脉冲激光在诱导材料表面功能性结构方面具有很大的优势：首先是非接触加工，材料兼容性强；其次是适合微小尺寸加工，通过控制激光光斑形状和尺寸可以制备尺寸可控、形状各异的表面功能性结构；更为重要的是超短脉冲激光可以实现激光能量在超短时间内与材料发生相互作用，更有利于在材料表面制备新型功能性结构。

一般来说，超短脉冲激光辐射到薄膜材料表面时，材料表面会产生局部的热效应。针对超短脉冲激光与材料的相互作用的机理，S. I. Anisimo 等人提出了双温度模型^[1-2]，该模型将激光中的光子与材料中的电子以及材料中电子和晶格在能量传递过程中引起的温度变化建立起了微分方程关系：

$$C_e \frac{\partial}{\partial t} T_e = \frac{\partial}{\partial t} k \frac{\partial}{\partial x} T_e - g(T_e - T_l) + I(t) A \alpha \exp(-\alpha x) \quad (1-1)$$

$$C_l \frac{\partial}{\partial t} T_l = g(T_e - T_l) \quad (1-2)$$

C_e 和 C_l 分别为薄膜材料中电子和晶格的比热， T_e 和 T_l 为激光辐射过程中材料电子和晶格的温度， k 是电子的热导率， g 代表电子和晶格的耦合常数， $I(t) A \alpha \exp(-\alpha x)$ 代表入射激光的能量分布。在方程(1-2)中，具有三个时间单位： t_e 、 t_l 和 t_o ， $t_e = C_e/g$ (电子弛豫时间)， $t_l = C_l/g$ (晶格加热时间)， t_o 是激光脉冲时间。激光与物质相互作用中电子弛豫时间范围为 10^{-14} s，晶格热化时间为 10^{-13} s。对于飞秒脉冲激光而言，脉冲

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.